

Study on Fast Measurement of Radioactive Cesium in Seawater

Qiang Ma^{1,2}, Wu Men³, Jijie Cai¹

¹Technology Center, Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen Fujian

²School of Environmental Science and Engineering, Xiamen University Tan Kah Kee College, Zhangzhou Fujian

³Laboratory of Marine Isotopic Technology and Environmental Risk Assessment, Third of Institute of Oceanology State Oceanic Administration, Xiamen Fujian

Email: sea_hog@126.com, men_wu@126.com, laocaisir@sina.com

Received: Aug. 3rd, 2016; accepted: Aug. 25th, 2016; published: Aug. 30th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The activity concentration of radioactive cesium in seawater must be measured by adsorption concentration, and the time to shorten the concentration of adsorption is the key factor to improve the spatial and temporal resolution of sampling. Research group surveyed the coastal waters of Xiamen in July and November 2014, using the precipitation method and the on-site rapid enrichment method respectively for the measurement of radioactive Cs-137 in sea water samples, and aimed at the volume, the results error and method detection limits were investigated. The results show that the results obtained by the two methods were at the same magnitude level, the consistent rate being 66.7% in the July 2014 voyage and 46.7% in November 2014. When the volume is less than 1000 L, the error of the data and the detection limit of the method are obviously decreased with the increase of the volume, so that the volume of filtered seawater should not be less than 1000 L using the on-site rapid enrichment method.

Keywords

Seawater, Radioactive Cesium, Fast Measurement

海水中放射性铯快速测量方法研究

马 婧^{1,2}, 门 武³, 蔡继杰¹

¹厦门出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 福建 厦门

²厦门大学嘉庚学院环境科学与工程学院, 福建 漳州

³国家海洋局第三海洋研究所海洋放射性技术与环境安全评估实验室, 福建 厦门

Email: sea_hog@126.com, men_wu@126.com, laocaisir@sina.com

收稿日期: 2016年8月3日; 录用日期: 2016年8月25日; 发布日期: 2016年8月30日

摘要

海水中放射性铯的活度浓度必须通过吸附浓缩后才可以测量, 缩短吸附浓缩技术的时间是提高采样时空分辨率的关键因素。课题组于2014年7月和11月对厦门近岸水体进行调查, 分别利用实验室沉淀法和现场快速富集法分别对所调查海域水样中的放射性Cs-137进行测量, 并针对体积对结果误差及方法探测限的影响进行研究。结果表明, 两种方法得到的结果在同一数量级水平, 2014年7月航次二者的一致率为66.7%, 2014年11月航次二者的一致率为46.7%。体积在1000 L以内时, 数据结果的误差和方法探测限均随体积增大而明显减小, 综合考虑, 现场快速富集法中过滤海水体积应不小于1000 L。

关键词

海水, 放射性铯, 快速测量

1. 引言

铯是碱金属元素, 其作用与同族元素 K 大致相同, 可以荣国食物链进入人体后向全身扩散并在一定部位累积, 所以摄入后该核素对人体或生物体的影响评价极其重要。Cs-137 是核实验落下灰、核事故释放和核设施运行排放到环境中的主要放射性核素之一, 它的半衰期(30.2 a)长, 从放射性毒理学角度看, Cs-137 属中毒性核素, 它在人类的一些食物链环节中能明显地浓集, 进入人体和生物后聚集到肌肉等软组织中, 不易从体内排出。Cs-137 在海水中以离子态存在, 以备生物体软组织吸收和浓集, 进入食物链, 同时还以被悬浮物吸附, 转移到沉积物中, 引起局部地区污染, 因此成为海洋污染调查监测的主要项目之一[1]。

核能是国家战略能源, 核燃料循环是重要的一环, 乏燃料后处理, 除了提取分离铯元素, 进行核燃料循环以外, 就是要处理乏燃料中大量的裂变产物。Cs-137、Sr-90 是其中关键的核素, 产额大, 半衰期长, 对环境的影响不容忽视。

Cs-137 衰变发射出 γ 射线和 β 射线后生成核素 Ba-137, 早期测定海水中 Cs-137 时, 采用化学分离后测定 β 射线的方法。随着 Ge 半导体检测器的开发和应用, 海水经过吸附浓缩后用 γ 射线能谱法测定, Cs-137 的浓缩主要使用磷钼酸铵法和亚铁氰化铜-硅胶现场浓集。Cs-137 在海洋环境中含量极微, 用磷钼酸铵-碘铯酸铯- β 计数法(HY T003.8-91)、亚铁氰化铜-硅胶现场浓集- γ 计数法测定(HY T003.8-91)和磷钼酸铵共沉淀- γ 能谱法测定(参见《海洋放射性监测技术规程(暂行)》, 国家海洋局, 2011)。吸附浓缩的过程成为其检测的决速步骤, 缩短浓缩步骤的时间即可实现铯的快速检测。铯快速高效选择吸附技术, 是核能领域的关键技术之一, 不限于应用在海洋放射性铯的环境监测, 也可以用于核电厂日常中低放废水的处置, 核设施高中放废水的处理处置, 乏燃料后处理应用, 铯放射源生产, 铯盐无机化工生产等。快速高效铯吸附技术在核电、核燃料循环、放射源生产等领域, 具有较高的潜在价值。

2. 样品采集及分析

2.1. 采样方法

2014年7月和11月两个航次对厦门近岸水体进行调查, XY01-XY15 分为三个断面, 每断面五个站

位。期间分别采用实验室沉淀法和现场快速富集两种方法对海水中的 Cs-137 测量。实验室水样 Cs-137 分析采用磷钼酸铵沉淀法,具体参见《海洋放射性监测技术规程(暂行)》(国家海洋局,2011年5月),具体步骤:采用潜水泵采集海水 60 L 于塑料 PP 桶中,按每 1 L 海水加 1 mL 浓 HCl 的比例加酸进行酸化,酸化后加盖密封,摇匀,使水样的 pH 值 ≤ 2 。运输到实验室后,将样品集中到 60 L 的塑料桶中,加入磷钼酸铵,加入氨水调节海水的 pH,使其中的放射性铯(Cs-134, Cs-137)生成磷钼酸铯沉淀,收集沉淀放置高纯锗伽玛能谱仪上直接测量。

海水中 Cs-137 在线分析采用国家海洋局第一海洋研究所研发的“海洋水体放射性快速富集装置”与国家海洋局南海环境监测中心研发的“便携式可拆卸移动伽玛能谱测量装置(GMX45P4 探头 + 自主改造的屏蔽铅室)” [2] [3]联合测量。富集海水体积一般不少于 700 L;高纯锗伽玛能谱采用便携式可拆卸铅室进行主动屏蔽,测量时间不小于 20,000 s。放射性测量结果遵从泊松分布,计数率的误差按照泊松分布方式计算。

2.2. 仪器介绍

本研究采用国家海洋局第一海洋研究所自主研发的“便携式海洋放射性(铯)现场监测设备” [4]进行样品采集,然后采用高纯锗 γ -谱仪进行现场测量。如图 1 所示,便携式海洋放射性(铯)现场监测设备主要由程控采样水泵、大流量过滤器、程控恒比例配酸泵、混合器、Cs-1 滤芯、滤器、 γ -谱仪等组成。便携式 γ -谱仪用于测量滤芯中铯的活度,实现海洋放射性(铯)的现场实时监测。现场测量选用便携式高纯锗 γ -谱仪效果更好。Cs-1 型铯选择性快速高效吸附滤芯,是由国家海洋局第一海洋研究所自主研发的。Cs-1 铯选择性快速高效吸附滤芯的制造,包括衬底材料改性、熔喷成型、吸附剂涂装、稳定老化等工艺过程。

3. 结果讨论

3.1. 实验室分析与现场测量的结果比较

表 1 和表 2 分别给出了 2014 年 7 月和 11 月份的两个航次海水样品中 Cs-137 的测量结果。分别进行了实验室分析和现场快速富集分析,将两种方法得到的结果进行对比。从表 1 和表 2 中可以看出,2014 年 7 月和 11 月两个航次的海水样品实验室磷钼酸铵共沉淀法测量的 Cs-137 的活度浓度的范围分别是(0.61~1.21)和(0.83~1.22) Bq/m^3 ,平均值分别为(0.88 \pm 0.13)和(1.03 \pm 0.13) Bq/m^3 。采用“海洋水体放射性快速富集装置”2014 年 7 月和 11 月两个航次现场采集的海水 Cs-137 样品体积分别为(1.140~2.912)、(825~1320) L,平均为 976 和 1584 L,现场采用“便携式可拆卸移动伽玛能谱测量装置”的 Cs-137 测量结果分别是(0.68~1.32)和(0.20~1.19) Bq/m^3 ,平均值分别为(0.89 \pm 0.14)和(0.77 \pm 0.17) Bq/m^3 。

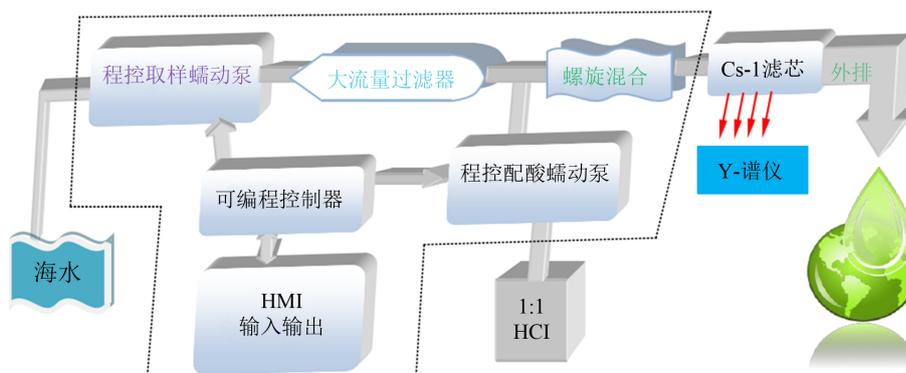


Figure 1. Portable marine radioactive *in situ* monitoring equipment
图 1. 便携式海洋放射性现场监测设备

Table 1. Results of Cs-137 in seawater samples in July 2014**表 1.** 2014 年 7 月海水样品 Cs-137 的测量结果

站位	Cs-137 实验室分析			Cs-137 现场分析			方法比较		
	采样体积(L)	$A_{\text{Lab}} (\text{Bq/m}^3)$ 活度浓度 误差		采样体积(L)	$A_{\text{in situ}} (\text{Bq/m}^3)$ 活度浓度 误差		*方法探测限 LDD (Bq/m^3)	$\delta A/A_{\text{Lab}}$ **判断标准-20%	
XY01	60	1.02	0.15	1.140	0.7	0.19	0.36	31.4%	0
XY02	60	0.83	0.14	2.912	0.68	0.07	0.12	18.1%	1
XY03	60	0.73	0.09	2.097	0.82	0.09	0.16	-12.3%	1
XY04	60	0.61	0.11	1.851	1.32	0.12	0.2	-116.4%	0
XY05	60	1.02	0.1	1.750	0.88	0.11	0.17	13.7%	1
XY06	60	0.59	0.11	1.182	0.74	0.18	0.34	-25.4%	0
XY07	60	0.92	0.16	1.266	0.83	0.17	0.3	9.8%	1
XY08	60	0.93	0.14	1.736	0.89	0.11	0.19	4.3%	1
XY09	60	1.07	0.15	1.232	1.07	0.16	0.28	0.0%	1
XY10	60	0.72	0.12	1.188	0.76	0.17	0.31	-5.6%	1
XY11	60	0.96	0.13	1.207	0.91	0.18	0.33	5.2%	1
XY12	60	1.21	0.14	1.936	0.74	0.11	0.19	38.8%	0
XY13	60	0.91	0.1	1.170	0.95	0.15	0.26	-4.4%	1
XY14	60	0.74	0.13	1.750	0.82	0.10	0.18	-10.8%	1
XY15	60	0.91	0.14	1.336	1.19	0.14	0.23	-30.8%	0
范围		0.61~1.21		1.140~2.912	0.68~1.32				
平均值	60	0.88 ± 0.13		1584	0.89 ± 0.14				66.7%

*方法探测限 LDD 与测量时间密切相关, 样品谱的采集累计时间为 20,000 s。

**判断标准-20%——依据《海洋放射性监测技术规程(暂行)》(国家海洋局, 2011 年 5 月)和海洋监测规范-HY T003.8-91 相关规定, 放射性测量一般要求测量的相对标准偏差 $\delta \leq 20\%$ 。

图 2 和图 3 分别给出了两个航次(2014 年 7 月和 11 月)实验室分析与现场海洋水体中 Cs-137 样品快速分析结果的柱状示意图。从图 2 和图 3 可以看出, 实验室与现场分析两种方法的测量结果基本上同处于一个数量级水平, 但是每个样品的测量结果并不完全相同; 2014 年 7 月和 11 月航次实验室共沉淀法和现场磷钼酸铵富集法的一致率分别为 66.7% 和 46.7%, 总体一致率为 56.7%。究其原因, 现场测量结果偏低可能存在两种原因: 1) 现场放射性检测时, 水体 pH 的调整不足, 造成磷钼酸铵滤芯吸附效率降低; 2) 颗粒物前置过滤柱过滤海水不够充分, 造成磷钼酸铵滤芯一定程度的脱附, 造成吸附效率降低。此外, 实验室海水样品(60 L)没有过滤, 可能造成结果偏高。

3.2. 现场测量的结果比较

3.2.1. 现场海水中 Cs-137 分析结果的误差随采样体积的变化趋势

图 4 给出了两个航次的现场海水中 Cs-137 分析结果的误差随采样体积的变化趋势。从图中可以看出, 海水采样体积越大, 海水中 Cs-137 分析结果的误差越小。因此, 在现场放射性 Cs 监测过程中, 为了提高数据的准确性要尽可能增加采样体积, 且当采样体积超过 1000 L 时, 方法检测限明显降低。考虑各种人力、物力的成本, 实验过程中我们建议现采样体积一般不少于 1000 L。

Table 2. Results of Cs-137 in seawater samples in November 2014
表 2. 2014 年 11 月海水样品 Cs-137 的测量结果

站位	Cs-137 实验室分析			Cs-137 现场分析			方法比较		
	采样体积(L)	A_{Lab} (Bq/m ³)		采样体积(L)	$A_{\text{in situ}}$ (Bq/m ³)		方法探测限 LDD(Bq/m ³)	$\delta A/A_{\text{Lab}}$	判断标准-20%
		活度浓度	误差		活度浓度	误差			
XY01	60	0.88	0.14	0.853	0.3	0.28	0.46	65.9%	0
XY02	60	1.11	0.1	0.825	0.58	0.20	0.53	47.7%	0
XY03	60	1.11	0.15	1.320	0.57	0.19	0.34	48.6%	0
XY04	60	0.83	0.14	0.914	0.93	0.25	0.41	-12.0%	1
XY05	60	0.94	0.1	1.046	0.55	0.19	0.35	41.5%	0
XY06	60	1.06	0.15	0.906	0.85	0.22	0.4	19.8%	1
XY07	60	1.01	0.14	0.878	0.97	0.32	0.53	4.0%	1
XY08	60	1.22	0.15	0.898	0.82	0.35	0.52	32.8%	0
XY09	60	1.04	0.14	1.242	1.19	0.25	0.36	-14.4%	1
XY10	60	1.16	0.16	1.171	0.93	0.25	0.36	19.8%	1
XY11	60	1.17	0.13	0.906	0.85	0.36	0.53	27.4%	0
XY12	60	1.01	0.09	0.883	1.14	0.41	0.6	-12.9%	1
XY13	60	0.86	0.12	0.914	0.72	0.2	0.37	16.3%	1
XY14	60	1.05	0.12	0.890	0.73	0.21	0.39	30.5%	0
XY15	60	1.05	0.13	0.996	0.50	0.17	0.33	52.4%	0
范围		0.83~1.22		825~1320	0.20~1.19				
平均值	60	1.03 ± 0.13		976	0.77 ± 0.17				46.7%

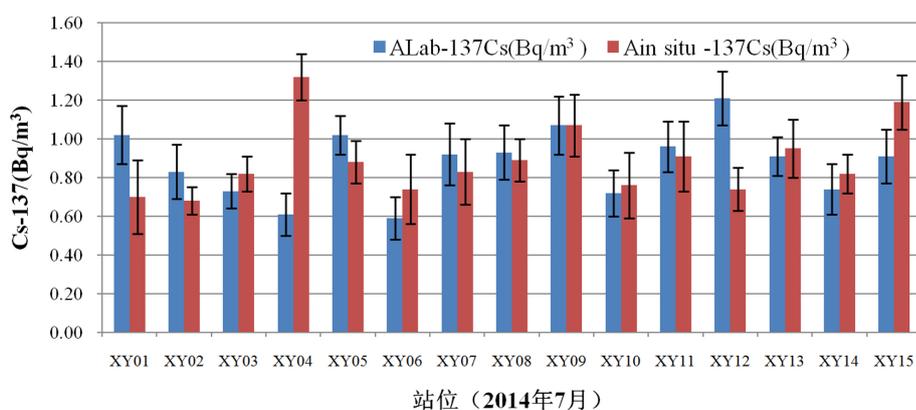


Figure 2. Difference between A Lab and A *in situ* of Cs-137 in July 2014
图 2. 2014 年 7 月实验室分析与现场海洋水体中 Cs-137 样品快速分析结果

3.2.2. 现场海水中 Cs-137 方法检测限随采样体积的变化趋势

有关放射性监测的探测限问题, 已经进行诸多探讨, 目前最常用的是柯里(Currie)的定义。1968 年柯里(Currie)在放射性计数测量的统计讨论的基础上提出了判断限、探测限等的定义。由于放射性监测中存在泊松分布规律的放射性计数统计涨落现象, 因此在判断样品有无放射性、放射性大小的过程中容易犯

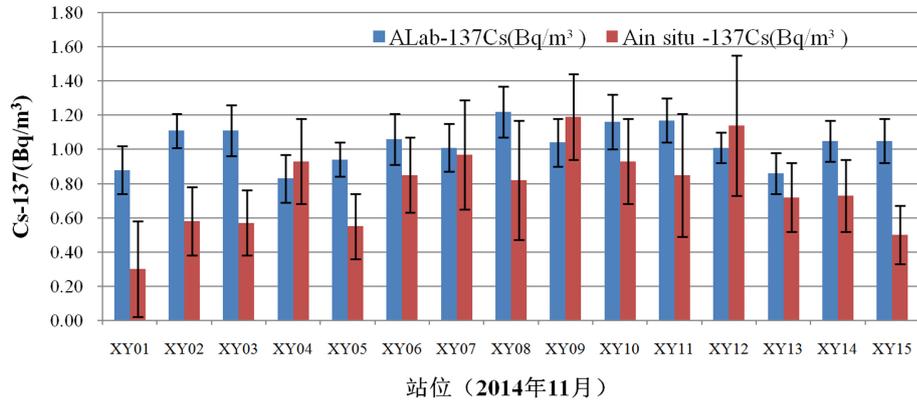


Figure 3. Difference between A Lab and A *in situ* of Cs-137 on November 2014
图 3. 2014 年 11 月实验室分析与现场海洋水体中 Cs-137 样品快速分析结果

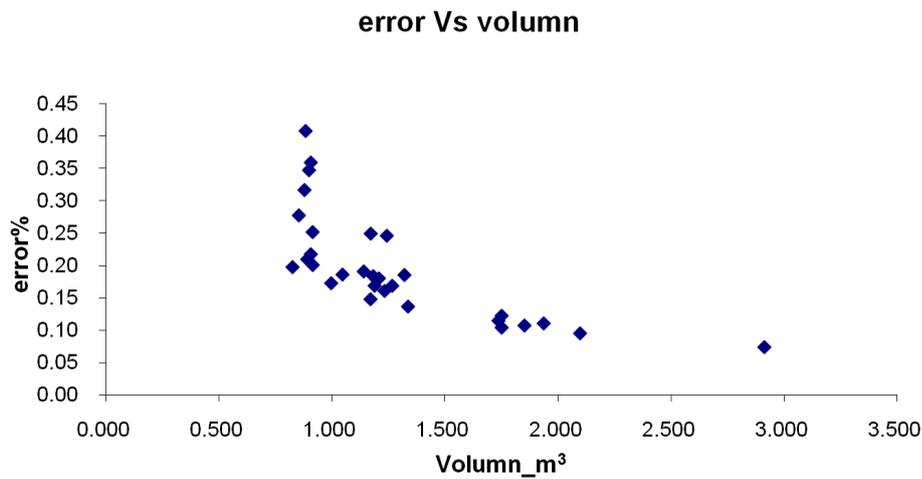


Figure 4. The variation trend of the error of Cs-137 analysis results with sample volume in the *in situ* rapid concentration method in seawater
图 4. 现场快速富集法海水中 Cs-137 分析结果的误差随采样体积的变化趋势

两类判断错误: 1) 因计数涨落造成实际没有放射性样品误判为有放射性, 该错误称为第一类错误(或称 α 错误, 去真); 2) 因计数涨落造成实际有放射性样品误判为没有放射性, 该错误称为第二类错误(或称 β 错误, 存伪) [5]。

探测限是指仪器在分析过程是否可以定量探测的最低值, 用 LDD 表示。当探测放射性存在的置信度为 95% ($\alpha = \beta = 0.05$, $k_\alpha = k_\beta = K = 1.645$) 时, 则:

$$LDD = 2.71/t + 4.66\sqrt{n_b}/t = 2.71/t + 4.66\sqrt{n_b}/t \quad (1)$$

当 $N_b \gg 1$ 时, 则:

$$L_D = 4.66\sqrt{n_b}/t = 4.66\sqrt{n_b}/t = 4.66\sigma_{nb} \quad (2)$$

分析方法的探测限是指样品经过全流程处理, 最后制得样品源的放射性活度相当于所用测量仪器的探测限, 表示为:

$$DRM = \frac{LLD_{95}}{\eta \cdot Y \cdot \omega \cdot f} \quad (\text{Bq/dm}^3 \text{ 或 Bq/kg}) \quad (3)$$

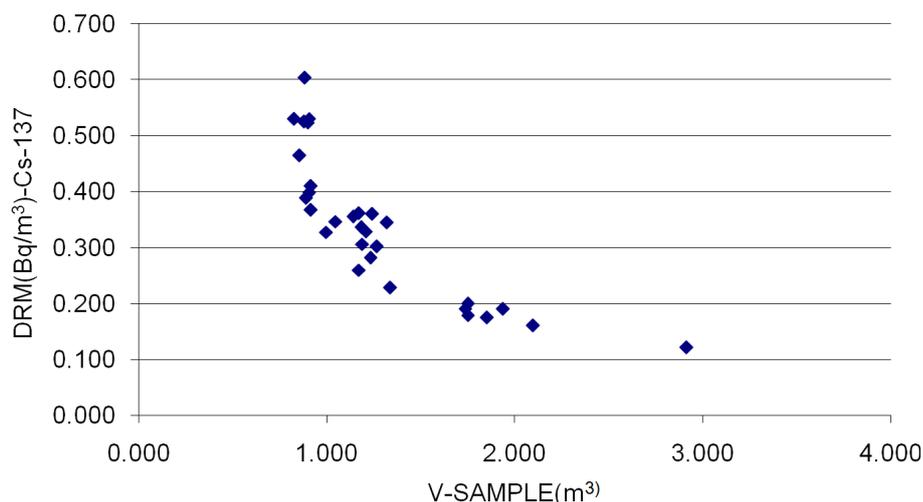


Figure 5. The variation trend of the detection limits of the *in situ* rapid method with sample volume

图 5. 现场海水中 Cs-137 方法检测限随采样体积的变化趋势

式中, LLD_{95} 表示仪器的探测限; η 表示仪器的探测效率(%); Y 表示化学回收率(%); ω 表示样品的体积或质量(dm^3 或 kg); f 表示自吸收等因素校正系数。方法探测限不是某一测量装置的技术指标, 而是评价某一测量(包括方法、仪器和人员的操作等)的技术指标, 它与所用仪器的探测限及探测效率、样品的体积或质量、化学回收率、自吸收等因素有关。

图 5 给出了两个航次的现场海水中 Cs-137 方法检测限随采样体积的变化趋势。从图中可以看出, 海水采样体积越大, 方法探测限越低。因此, 在现场放射性 Cs 监测过程中, 为了提高数据的准确性、降低方法探测限, 要尽可能增加采样体积。同时, 我们也要考虑各种人力、物力的成本。从图中可以清楚地看出, 当采样体积超过 1000 L 时, 方法检测限明显降低, 因此我们建议现场采样体积一般不少于 1000 L。

4. 结语

通过利用实验室沉淀法和现场快速富集法对 2014 年 7 月和 11 月两个航次调查海域水样中的放射性 Cs-137 活度浓度进行研究, 并针对体积对结果误差及方法探测限的影响进行研究。得到以下结论:

- 1) 实验室沉淀法和现场快速富集法得到的结果在同一数量级水平, 2014 年 7 月航次二者的一致率为 66.7%, 2014 年 11 月航次二者的一致率为 46.7%。
- 2) 两种得到的结果中, 不一致的情况下, 多数为现场富集法得到的结果偏高。
- 3) 实验数据结果的误差和方法探测限均随体积增大而明显减小, 综合考虑, 现场快速富集法中过滤海水体积应不小于 1000 L。

基金项目

厦门市科技局资助项目(3502Z20144075)。

参考文献 (References)

- [1] 蔡福龙. 海洋环境中的放射性及其影响[J]. 辐射防护通讯, 1993(6): 52-54.
- [2] Zhou, P., Li, D., Li, H., *et al.* (2015) Distribution of Radionuclides in a Marine Sediment Core off the Waterspout of the Nuclear Power Plants in Daya Bay, Northeastern South China Sea. *Journal of Environmental Radioactivity*, **145**, 102-112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.03.018>

- [3] 周鹏, 李冬梅, 赵峰, 等. 用于车载及车载的便携式高纯锗伽玛能谱测量系统[P]. 中国专利, 201420505779.8. 2015.
- [4] 董振芳, 石红旗, 马德毅. 一种快速、高效吸附铀的滤芯的制备方法[P]. 中国专利, CN103357386A. 2013-10-23.
- [5] 周鹏, 李冬梅, 蒋跃进, 等. 海洋环境放射性监测的数据处理中存在的问题[J]. 海洋通报, 2011, 30(5): 544-550.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>